

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月   3 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 5 6 2 5 6  
Application Number:

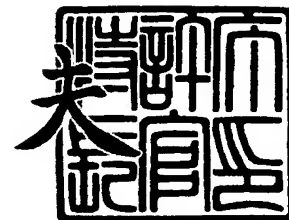
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 0 5 6 2 5 6 ]

出   願   人            ソニー株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290855002

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1    ソニー  
                                福島株式会社内

    【氏名】 山口 晃

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号    ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 米沢 敬

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100098785

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 019482

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備え、前記電解質は、高分子化合物と、沸点が  $150^{\circ}\text{C}$  よりも高い高粘度溶媒および沸点が  $150^{\circ}\text{C}$  以下の低粘度溶媒を含む溶媒と、電解質塩とを含有する電池であって、

前記電解質は、前記高分子化合物と前記高粘度溶媒と前記電解質塩とを含む塗布層を前記正極および前記負極に形成したのち、前記塗布層に前記低粘度溶媒を含む注入溶液を注入することにより形成されたことを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記電解質における前記電解質塩の含有量は、前記溶媒に対して  $0.36\text{ mol/kg}$  以上  $1.52\text{ mol/kg}$  以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】 前記電解質は、前記注入溶液として、電解質塩を前記低粘度溶媒に対して  $0.1\text{ mol/kg}$  以上  $3.5\text{ mol/kg}$  以下の範囲内で含有するものを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 4】 前記電解質は、前記注入溶液として、前記塗布層における前記高粘度溶媒に対する電解質塩の含有量以上の濃度で、前記低粘度溶媒に対して電解質塩を含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 5】 前記電解質は、前記注入溶液として、エチルメチルカーボネートを含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 6】 前記電解質は、前記注入溶液として、ジエチルカーボネートを含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 7】 前記電解質は、前記注入溶液として、ジメチルカーボネートを含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 8】 前記電解質は、前記注入溶液として、更に、 $\text{LiPF}_6$  を含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 9】 前記電解質は、前記注入溶液として、更に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  を含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

。

【請求項10】 前記電解質は、前記注入溶液として、更に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  を含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項11】 前記電解質は、前記注入溶液として、更に、 $\text{LiBF}_4$  を含むものを用いて形成されたことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項12】 前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられた負極合剤層とを有し、前記負極合剤層の体積密度は、 $1.0\text{ g/cm}^3$  以上  $2.2\text{ g/cm}^3$  以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項13】 前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられた負極合剤層とを有し、前記負極合剤層の平均空孔径は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$  以上  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項14】 前記正極、前記負極および前記電解質は、フィルム状の外装部材の内部に収納されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項15】 正極と負極とが電解質を介して対向配置された電池であって、

前記電解質は、高分子化合物と、沸点が $150^\circ\text{C}$ よりも高い高粘度溶媒および沸点が $150^\circ\text{C}$ 以下の低粘度溶媒を含む溶媒と、電解質塩とを含有し、

前記電解質における前記低粘度溶媒の濃度は、前記正極と前記負極との対向方向において変化しており、前記正極側および前記負極側に比べて前記正極と前記負極との間の方が高い

ことを特徴とする電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、カメラ一体型VTR (VideoTape Recorder; ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいは携帯用コンピュータ等のポータブル電子機器が多く登場し、そ

これらの小型化および軽量化が図られている。それに伴い、電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池の研究開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるので、非常に期待されている。

#### 【0003】

従来、このリチウムイオン二次電池では、液状の電解質である電解液を用い、液漏れを防止するために外装部材として金属製容器を用いたものが一般的であった。しかし、外装部材に金属製容器を用いると、例えば薄型大面積のシート型電池、薄型小面積のカード型電池、あるいは柔軟なより形状の自由度が高い電池を作製することが大変困難となっていた。

#### 【0004】

そこで、無機固体電解質あるいは有機高分子電解質などの完全固体電解質、あるいは高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電解質などの半固体電解質を用いて電池を作製することが検討されている（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【0005】

これら固体電解質は、液漏れの心配がないと共に、厚みを固定することができる。また、電極に対する接着性もよく、電極との接触を保持することができる。よって、固体電解質を用いれば、外装部材に金属製容器を用いる必要がなく、熱融着性を有する高分子化合物で金属箔を挟んだ防湿性ラミネートフィルムなどを使用することができ、熱圧着などにより容易に電池の密閉構造を実現することができる。また、防湿性ラミネートフィルムなどは、強度が強く、気密性に優れており、金属製容器に比べて軽量で薄く、安価であるので、軽量かつ薄い電池を安価に作製することができる。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開 2 0 0 1 - 1 6 7 7 9 7 号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

この固体電解質を用いた電池は、主に、ノート型パーソナルコンピュータある

いは携帯電話に使用されている。最近では、ノート型パーソナルコンピュータには高性能のCPU (Central Processing Unit ; 中央演算処理装置) が搭載され、携帯電話にはカメラが搭載されているので、これらノート型パーソナルコンピュータあるいはカメラ搭載携帯電話には大きな負荷電流が必要になってきている。また、カメラ搭載携帯電話などはスキー場などにおいても用いられるため、更に優れた低温特性が必要になってきている。よって、電池にも、高負荷特性と低温特性との両方の向上が要求されている。

#### 【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた高負荷特性および低温特性の両方を兼ね備えた電池を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解質を備え、電解質は、高分子化合物と、沸点が150℃よりも高い高粘度溶媒および沸点が150℃以下の低粘度溶媒を含む溶媒と、電解質塩とを含有するものであって、電解質は、高分子化合物と高粘度溶媒と電解質塩とを含む塗布層を正極および負極に形成したのち、塗布層に低粘度溶媒を含む注入溶液を注入することにより形成されたものである。

#### 【0010】

本発明による第2の電池は、正極と負極とが電解質を介して対向配置されたものであって、電解質は、高分子化合物と、沸点が150℃よりも高い高粘度溶媒および沸点が150℃以下の低粘度溶媒を含む溶媒と、電解質塩とを含有し、電解質における低粘度溶媒の濃度は、正極と負極との対向方向において変化しており、正極側および負極側に比べて正極と負極との間の方が高いものである。

#### 【0011】

本発明による第1および第2の電池では、電解質塩の解離により生じたイオンの拡散速度が向上し、優れた高負荷特性および低温特性の両方が得られる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0013】

図1は本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を分解して表すものである。この二次電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた電池素子20をフィルム状の外装部材31の内部に収納した構成を有している。

【0014】

正極リード11および負極リード12は、外装部材31の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード11および負極リード12は、例えば、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）あるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0015】

外装部材31は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材31は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電池素子20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材31と正極リード11および負極リード12との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム32が挿入されている。密着フィルム32は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料により構成され、例えば、正極リード11および負極リード12が上述した金属材料により構成される場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

【0016】

なお、外装部材31は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0017】

図2は、図1に示した電池素子20のII-II線に沿った断面構造を表すも

のである。電池素子 20 は、正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 および電解質 24 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 25 により保護されている。

#### 【0018】

正極 21 は、例えば、正極集電体 21A と、この正極集電体 21A の両面あるいは片面に設けられた正極合剤層 21B とを有している。正極集電体 21A には、長手方向における一方の端部に正極合剤層 21B が設けられず露出している部分があり、この露出部分に正極リード 11 が取り付けられている。正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

#### 【0019】

正極合剤層 21B は、例えば、正極活物質を含んでおり、必要に応じて黒鉛などの導電剤およびポリ（ビニリデンフルオライド）などの結着剤を含んでいてもよい。正極活物質としては、例えば、一般式  $Li_x MIO_2$  で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。エネルギー密度を高くすることができるからである。なお、式中、MI はコバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、アルミニウム、バナジウム (V) およびチタン (Ti) からなる群のうちの少なくとも 1 種を表す。x は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0.05 \leq x \leq 1.10$  の範囲内の値である。このようなりチウム複合酸化物などの具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_y Ni_z Co_{1-z} O_2$  (y および z は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0 < y < 1$ 、 $0.7 < z < 1.02$  の範囲内の値である) あるいは  $LiMn_2O_4$  などが挙げられる。また、オリビン型結晶構造を有する  $LiMIIP O_4$  (MII は 1 種以上の遷移金属である) などのリチウムリン酸化合物も高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。なお、正極活物質には、いずれか 1 種を用いてもよいが、2 種以上を用いてもよい。

#### 【0020】

負極 22 は、例えば、正極 21 と同様に、負極集電体 22A と、この負極集電体 22A の両面あるいは片面に設けられた負極合剤層 22B とを有している。負



極集電体 22A には、長手方向における一方の端部に負極合剤層 22B が設けられず露出している部分があり、この露出部分に負極リード 12 が取り付けられている。負極集電体 22A は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

#### 【0021】

負極合剤層 22B は、例えば、負極活物質を含んでおり、必要に応じてポリ（ビニリデンフルオライド）などの結着剤を含んでいてもよい。この負極合剤層 22B の体積密度は、 $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以下であることが好ましく、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  以上  $2.0 \text{ g/cm}^3$  以下であればより好ましい。また、負極合剤層 22B の平均空孔径は、 $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$  以上  $4 \mu\text{m}$  以下であればより好ましい。体積密度が高く、平均空孔径が小さいと、負極合剤層 22B に対する後述の溶媒の浸透性が低い他、溶媒を混合して用いた場合、負極合剤層 22B の内部において溶媒の組成が不均一となり、逆に、体積密度が低く、平均空孔径が大きいと、負極活物質間の接触性が低く電極反応が進行しにくいからである。

#### 【0022】

負極活物質としては、リチウム金属に対して  $2.0 \text{ V}$  以下の電位で電気化学的にリチウムを吸蔵および離脱する材料が好ましい。例示するならば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などの炭素質材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

#### 【0023】

また、リチウムを吸蔵および離脱する材料としては、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサ

イクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。

#### 【0024】

このような金属元素あるいは半金属元素としては、スズ（S<sub>n</sub>）、鉛（P<sub>b</sub>）、アルミニウム、インジウム（I<sub>n</sub>）、ケイ素（S<sub>i</sub>）、亜鉛（Z<sub>n</sub>）、アンチモン（S<sub>b</sub>）、ビスマス（B<sub>i</sub>）、カドミウム（C<sub>d</sub>）、マグネシウム（M<sub>g</sub>）、ホウ素（B）、ガリウム（G<sub>a</sub>）、ゲルマニウム（G<sub>e</sub>）、ヒ素（A<sub>s</sub>）、銀（A<sub>g</sub>）、ジルコニウム（Z<sub>r</sub>）、イットリウム（Y）またはハフニウム（H<sub>f</sub>）などが挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式M<sub>a</sub>s M<sub>b</sub>t L<sub>i</sub>u、あるいは化学式M<sub>a</sub>p M<sub>c</sub>q M<sub>d</sub>r で表されるものが挙げられる。これら化学式において、M<sub>a</sub>はリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種、M<sub>b</sub>はリチウムおよびM<sub>a</sub>以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種、M<sub>c</sub>は非金属元素の少なくとも1種、M<sub>d</sub>はM<sub>a</sub>以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種をそれぞれ表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれs>0、t≥0、u≥0、p>0、q>0、r≥0である。

#### 【0025】

中でも、短周期型周期表における4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

#### 【0026】

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、L<sub>i</sub>A<sub>l</sub>、A<sub>l</sub>S<sub>b</sub>、CuM<sub>g</sub>S<sub>b</sub>、S<sub>i</sub>B<sub>4</sub>、S<sub>i</sub>B<sub>6</sub>、M<sub>g</sub><sub>2</sub>S<sub>i</sub>、M<sub>g</sub><sub>2</sub>S<sub>n</sub>、Ni<sub>2</sub>S<sub>i</sub>、TiS<sub>i</sub><sub>2</sub>、MoS<sub>i</sub><sub>2</sub>、CoS<sub>i</sub><sub>2</sub>、NiS<sub>i</sub><sub>2</sub>、CaS<sub>i</sub><sub>2</sub>、CrS<sub>i</sub><sub>2</sub>、Cu<sub>5</sub>S<sub>i</sub>、FeS<sub>i</sub><sub>2</sub>、MnS<sub>i</sub><sub>2</sub>、NbS<sub>i</sub><sub>2</sub>、TaS<sub>i</sub><sub>2</sub>、VS<sub>i</sub><sub>2</sub>、WS<sub>i</sub><sub>2</sub>、ZnS<sub>i</sub><sub>2</sub>、S<sub>i</sub>C、S<sub>i</sub><sub>3</sub>N<sub>4</sub>、S<sub>i</sub><sub>2</sub>N<sub>2</sub>O、S<sub>i</sub>O<sub>v</sub>（0

$v \leq 2$ ),  $\text{SnO}_w$  ( $0 < w \leq 2$ ),  $\text{SnSiO}_3$ ,  $\text{LiSiO}$ あるいは $\text{LiSnO}$ などがある。

#### 【0027】

リチウムを吸蔵および離脱する材料としては、更に、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステンあるいは酸化チタンなどの他の金属化合物が挙げられる。

#### 【0028】

セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

#### 【0029】

電解質24は、ゲル状であり、高分子化合物と、大気圧 ( $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) において沸点が  $150^\circ\text{C}$  よりも高い高粘度溶媒および大気圧において沸点が  $150^\circ\text{C}$  以下の低粘度溶媒を含む溶媒と、電解質塩であるリチウム塩とを含んでいる。この電解質24は、後述するように、高分子化合物と高粘度溶媒と電解質塩とを含む塗布層を正極21および負極22に形成したのち、塗布層に低粘度溶媒を含む注入溶液を注入することにより形成されたものである。

#### 【0030】

高分子化合物としては、溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリ(ビニリデンフルオライド)あるいはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリ(エチレンオキサイド)あるいはポリ(エチレンオキサイド)を含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリ(アクリロニトリル)などが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。

#### 【0031】

高粘度溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、メチルスルホランが挙げられる。

## 【0032】

低粘度溶媒としては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エステル、酪酸エステルあるいはプロピオン酸エステルが挙げられる。これら低粘度溶媒は、リチウムイオンの拡散速度を速めるためのものである。低粘度溶媒の濃度は、正極 21 と負極 22 との対向方向において変化しており、正極 21 側および負極 22 側に比べて正極 21 と負極 22 との間の方が高くなっている。塗布層に低粘度溶媒を注入して電解質 24 を形成した場合、低粘度溶媒は高分子化合物とよりもセパレータ 23 との相溶性が高いので、正極 21 および負極 22 の側よりもセパレータ 23 の中に分散しやすいからである。また、これにより、電池を充電して高温環境下で保存した場合、正極 21 において低粘度溶媒が酸化分解して炭酸ガスが発生し、電池に膨れが生じることが防止されるようになっている。

## 【0033】

リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiCl}$  あるいは  $\text{LiBr}$  が挙げられる。中でも、 $\text{LiPF}_6$  は、高い導電率を得ることができ、酸化安定性にも優れているので好ましく、 $\text{LiBF}_4$  は、熱的安定性および酸化安定性に優れているので好ましい。また、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  および  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  は、比較的高い導電率を得ることができ、熱的安定性も高いので好ましい。なお、リチウム塩にはいずれか 1 種を用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

## 【0034】

電解質 24 における電解質塩の含有量は、溶媒に対して、 $0.36\text{ mol/kg}$  以上  $1.52\text{ mol/kg}$  以下であることが好ましく、 $0.5\text{ mol/kg}$  以

上 1. 4 mol/kg であればより好ましい。この範囲内において、電解質 24 のイオン伝導性を向上させることができるからである。

#### 【0035】

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

#### 【0036】

図3～図5は、本実施の形態に係る二次電池の製造工程を表すものである。まず、例えば、正極活物質と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの溶剤に分散させて正極合剤スラリーとする。次いで、図3(A)に示したように、正極合剤スラリーを正極集電体 21A の両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層 21B を形成し、正極 21 を作製する。続いて、例えば、正極集電体 21A に正極リード 11 を取り付ける。そののち、正極合剤層 21B の上、すなわち正極 21 の両面あるいは片面に、高分子化合物と高粘度溶媒と電解質塩と高分子化合物の溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、高分子化合物の溶剤を揮発させて、塗布層 24A を形成する。高分子化合物の溶剤としては、例えば、エチルメチルカーボネートあるいはN-メチルピロリドンを用いる。なお、塗布層 24A には低粘度溶媒を含まない方が好ましい。

#### 【0037】

また、例えば、負極活物質と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次いで、図3(B)に示したように、負極合剤スラリーを負極集電体 22A の例えば両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層 22B を形成し、負極 22 を作製する。その際、負極合剤層 22B の体積密度および平均空孔径は、上述の所定の範囲内とすることが好ましい。続いて、負極集電体 22A に負極リード 12 を取り付けると共に、負極合剤層 22B の上、すなわち負極 22 の両面あるいは片面に、塗布層 24A と同様に、塗布層 24B を形成する。なお、塗布層 24B には低粘度溶媒を含まない方が好ましい。

#### 【0038】

続いて、例えば、塗布層 24A と塗布層 24B とをセパレータ 23 を介して対

向させて、正極 21 と負極 22 とを積層する。そののち、この積層体を巻回して、最外周部に保護テープ 25 を接着して電池素子 20 を形成する。電池素子 20 を形成したのち、図 4 に示したように、例えば、一枚の外装部材 31 の間に電池素子 20 を挟み込み、外装部材 31 の一辺を除く外周縁部を熱融着する。その際、正極リード 11 および負極リード 12 と外装部材 31 との間には密着フィルム 32 を挿入する。

#### 【0039】

次いで、図 5 に示したように、塗布層 24A, 24B に、低粘度溶媒を含む注入溶液 41 を注入したのち、外装部材 31 の開口部を減圧下で熱融着し、図 1 に示した二次電池を組み立てる。このように塗布層 24A, 24B を形成したのちに低粘度溶媒を注入するのは、低粘度溶媒は揮発性が高いので、電解質 24 の組成を制御するのが難しく、また、塗布層 24A, 24B に含ませると、正極 21 において分解し、それにより発生した炭酸ガスにより膨れなどの問題が生じ好ましくないからである。

#### 【0040】

その際、注入溶液 41 としては、低粘度溶媒に加えて電解質塩を含むものを用いることが好ましい。この場合、電解質塩は塗布層 24A, 24B に含まれるものと同一でも異なってもよい。注入溶液 41 としては、また、低粘度溶媒に対する電解質塩の濃度が、塗布層 24A, 24B における高粘度溶媒に対する電解質塩の含有量以上のものを用いることが好ましい。高粘度溶媒に電解質塩を多く溶解させると、電解質 24 の粘度が高くなり、リチウムイオンの拡散速度が遅くなってしまうが、注入溶液 41 は低粘度溶媒を含んでいるので、電解質塩の濃度を高くしても、リチウムイオンの拡散速度は速く、十分な電池反応を得ることができると考えられるからである。

#### 【0041】

また、注入溶液 41 としては、電解質塩を溶媒に対して  $0.1 \text{ mol/kg}$  以上  $3.5 \text{ mol/kg}$  以下の範囲内で含有するものを用いることが好ましく、 $0.2 \text{ mol/kg}$  以上  $3.0 \text{ mol/kg}$  以下の範囲内で含有するものを用いればより好ましい。電解質 24 のイオン伝導性を向上させることができるからであ

る。

#### 【0042】

この二次電池では、充電を行うと、正極 21 からリチウムイオンが離脱し、電解質 24 を介して負極 22 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 22 からリチウムイオンが離脱し、電解質 24 を介して正極 21 に吸蔵される。このときの正極 21 の反応を正極 21 の厚み方向で考えると、正極集電体 21A 付近の電位が一番高く、正極集電体 21A から遠ざかるほど電位が低くなり、また、正極 21 の厚みが厚いほど過電圧（分極）が大きくなるが、ここでは、電解質 24 における低粘度溶媒の濃度が、正極 21 と負極 22 との対向方向において変化しており、正極 21 側および負極 22 側に比べて正極 21 と負極 22 との間の方が高くなっているため、リチウムイオンの拡散速度が速まり、過電圧が低減される。

#### 【0043】

このように本実施によれば、高分子化合物と高粘度溶媒と電解質塩とを含む塗布層 24A、24B を正極 21 および負極 22 に形成したのち、塗布層 24A、24B に低粘度溶媒を含む注入溶液 41 を注入することにより、電解質 24 における低粘度溶媒の濃度を、正極 21 と負極 22 との対向方向において変化させ、正極 21 側および負極 22 側に比べて正極 21 と負極 22 との間の方が高くなるようにしたので、電解質 24 の化学的安定性を向上し、リチウムイオンの拡散速度を向上させることができ、正極 21 の過電圧を低減させることができる。よって、負荷特性および低温特性を向上させることができる。

#### 【0044】

特に、注入溶液 41 として、低粘度溶媒に対する電解質塩の濃度が、塗布層 24A、24B における高粘度溶媒に対する電解質塩の含有量以上のものを用いるように、または、注入溶液 41 として、電解質塩を低粘度溶媒に対して  $0.1 \text{ mol/kg}$  以上  $3.5 \text{ mol/kg}$  以下の範囲内で含有するものを用いるように、または、電解質 24 における電解質塩の含有量を、溶媒に対して、 $0.36 \text{ mol/kg}$  以上  $1.52 \text{ mol/kg}$  以下とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

#### 【0045】

また、負極合剤層 22B の体積密度を  $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以下とするように、または、平均空孔径を  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下とするようにすれば、電極反応が円滑に進行し、優れたサイクル特性を得ることができる。

【0046】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0047】

(実施例 1-1 ~ 1-17)

まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを 0.5 : 1 のモル比で混合し、空気中において  $900^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成してリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。得られたリチウム・コバルト複合酸化物について X 線回折測定を行ったところ、JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) ファイルに登録された  $\text{LiCoO}_2$  のピークとよく一致していた。続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉碎して平均粒径が  $15 \mu\text{m}$  の粉末状とし、正極活物質とした。

【0048】

次いで、リチウム・コバルト複合酸化物 95 質量部と、導電剤である比表面積が  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  のライオン株式会社製ケッチェンブラック 2 質量部と、結着剤であるポリ (ビニリデンフルオライド) 3 質量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、図 3 (A) に示したように、この正極合剤を溶剤である N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとし、厚み  $20 \mu\text{m}$  の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 21A の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層 21B を形成し正極 21 を作製した。

【0049】

また、フィラーとなる石炭系コークス 100 質量部に対して結着剤であるコールタール系ピッチ 30 質量部を加えて約  $100^\circ\text{C}$  で混合したのち、圧縮成型し、成型体を得た。この成型体を  $1000^\circ\text{C}$  以下で熱処理して焼成体としたのち (ピッチ含浸工程)、この焼成体に  $200^\circ\text{C}$  以下で熔融させたバインダーピッチを含浸し、 $1000^\circ\text{C}$  以下で熱処理した (焼成工程)。このピッチ含浸工程および焼



成工程を数回繰り返したのち、焼成体を不活性雰囲気中において 2800℃にて熱処理し、黒鉛を得た。次いで、この黒鉛を粉碎したのち分級して粉末状とし、負極活物質とした。

#### 【0050】

得られた黒鉛について X 線回折測定を行ったところ、(002) 面の面間隔は 0.337 nm、(002) 面の C 軸結晶子厚みは 50.0 nm、ピクノメータ法による真密度は 2.23 g/cm<sup>3</sup>、BET 法による比表面積は 1.6 m<sup>2</sup>/g、レーザ回折法による平均粒径は 33.0 μm、累積 10% 粒径は 13.3 μm、累積 50% 粒径は 30.6 μm、累積 90% 粒径は 55.7 μm、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は 7.1 kgf/mm<sup>2</sup> (約 6.96 × 10<sup>7</sup> Pa)、嵩密度は 0.98 g/cm<sup>3</sup> であった。

#### 【0051】

次いで、粉末状の黒鉛 89.5 質量部と、負極物質および導電剤である比表面積が 30 m<sup>2</sup>/g の電気化学工業株式会社製アセチレンブラック 0.5 質量部と、結着剤であるポリ(ビニリデンフルオライド) 10 質量部とを混合して負極合剤を調製した。続いて、図 3 (B) に示したように、この負極合剤を溶剤である N-メチルピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとし、厚み 10 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 22A の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層 22B を形成し負極 22 を作製した。その際、負極合剤層 22B の体積密度は 1.5 g/cm<sup>3</sup> とし、平均空孔径は 3 μm とした。

#### 【0052】

なお、負極合剤層 22B の体積密度は、負極 21 を 1 cm<sup>2</sup> の大きさに打ち抜き、数 1 により求めた。

#### 【0053】

##### 【数 1】

$$\text{負極合剤層の体積密度} = \frac{1\text{cm}^2\text{当たりの負極の質量} - 1\text{cm}^2\text{当たりの負極集電体の質量}}{\text{負極の厚み} - \text{負極集電体の厚み}}$$

#### 【0054】

また、負極合剤層 22B の平均空孔径は、水銀ポロシメータ (ユアサアイオニ

クス株式会社製 Pore Master ) により測定した。

【0055】

また、ビニリデンフルオライドに、ヘキサフルオロプロピレンが7質量%の割合で共重合された、重量平均分子量が70万の高分子化合物Aと、重量平均分子量が30万の高分子化合物Bとを、9:1の質量比で混合したものと、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを60:40の質量比で混合した高粘度溶媒に電解質塩であるLiPF<sub>6</sub>を溶解させたものと、高分子化合物の溶剤としてのジメチルカーボネート(DMC)とを1:8:13の質量比で混合し、70℃にて攪拌し前駆溶液を作製し、この前駆溶液を正極21および負極22のそれぞれに、バーコーターを用いて塗布したのち、70℃の恒温槽において溶剤を揮発させて塗布層24A, 24Bを形成した。その際、実施例1-1~1-17のいずれでも、塗布層24A, 24Bにおける高粘度溶媒に対する電解質塩の含有量を実施例1-1~1-17で表1に示した値となるように調整した。また、塗布層24A, 24Bにおける高粘度溶媒と電解質塩との合計の含有量は、実施例1-1~1-17で表1に示したように変化させた。

【0056】

【表 1】

	塗布層		注入溶液				塗布層 における 電解質塩 注入溶液 における 電解質塩 (%)
	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	高粘度溶媒 + 電解質塩 (g)	低粘度 溶媒	電解質塩	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	注入量 (g)	
実施例 1-1	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 1-2	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.65	0.80	0.9
実施例 1-3	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.80	0.80	0.8
実施例 1-4	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	1.00	0.80	0.6
実施例 1-5	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	1.50	0.80	0.4
実施例 1-6	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	2.00	0.80	0.3
実施例 1-7	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	2.50	0.80	0.2
実施例 1-8	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	3.00	0.80	0.2
実施例 1-9	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	3.50	0.80	0.2
実施例 1-10	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.30	0.80	2.0
実施例 1-11	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.20	0.80	3.0
実施例 1-12	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.10	0.80	6.0
実施例 1-13	0.60	1.72	EMC	—	0.00	0.80	—
実施例 1-14	1.26	1.96	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.30	0.80	4.2
実施例 1-15	1.54	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	2.6
実施例 1-16	0.40	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	0.7
実施例 1-17	0.20	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	0.3
比較例 1-1	0.60	2.22	—	—	—	0	—
比較例 1-2	0.79	2.29	—	—	—	0	—
比較例 1-3	1.08	2.41	—	—	—	0	—
比較例 1-4	1.23	2.44	—	—	—	0	—
比較例 1-5	1.38	2.47	—	—	—	0	—
比較例 1-6	1.52	2.50	—	—	—	0	—
比較例 1-7	1.16	0	—	—	—	0	—
比較例 1-8	0	0	EC + PC + EMC	LiPF <sub>6</sub>	1.16	0.80	0
比較例 1-9	0.60	1.72	EC + PC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.50	1.0

【0057】

塗布層 24 A, 24 B を形成したのち、正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 を介して積層し、平たく巻回して電池素子 20 を形成した。

#### 【0058】

続いて、図 4 に示したように、電池素子 20 をアルミラミネートフィルムよりなる 1 枚の外装部材 31 に挟んだ。そののち、図 5 に示したように、外装部材 31 の外縁部の 2 箇所を熱融着し、熱融着していない部分から低粘度溶媒であるエチルメチルカーボネート (EMC) に電解質塩である  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた注入溶液 41 を 0.8 g 注入し、減圧封入した。その際、注入溶液 41 における低粘度溶媒に対する電解質塩の含有量を実施例 1-1 ~ 1-17 で表 1 に示した値となるように調整した。これにより図 1 に示した二次電池を組み立てた。なお、低粘度溶媒は揮発性が高いので、電解質 24 における、注入溶液 41 の含有量、溶媒と電解質塩との合計の含有量、溶媒に対する電解質塩の含有量、溶媒中の低粘度溶媒の比率は表 2 に示した通りであった。

#### 【0059】

【表 2】

	電解質				負極合剤層		負荷特性 (%)	低温特性 (%)	高温保存特性 (%)	サイクル特性 (%)
	注入溶液の含有量 (g)	溶媒 + 電解質塩 (g)	電解質塩の含有量 (mol/kg)	溶媒中の低粘度溶媒の比率 (%)	体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均孔径 (μm)				
実施例 1-1	0.50	2.22	0.669	22	1.5	3	59	49	167	85
実施例 1-2	0.51	2.23	0.684	22	1.5	3	61	50	166	86
実施例 1-3	0.53	2.25	0.719	22	1.5	3	65	52	165	88
実施例 1-4	0.57	2.29	0.789	23	1.5	3	72	55	163	89
実施例 1-5	0.65	2.37	0.931	23	1.5	3	75	58	158	90
実施例 1-6	0.69	2.41	1.081	23	1.5	3	80	68	155	92
実施例 1-7	0.72	2.44	1.232	21	1.5	3	75	58	151	91
実施例 1-8	0.75	2.47	1.380	20	1.5	3	70	52	149	87
実施例 1-9	0.78	2.50	1.523	19	1.5	3	55	46	146	80
実施例 1-10	0.45	2.17	0.574	21	1.5	3	41	32	169	78
実施例 1-11	0.43	2.15	0.542	21	1.5	3	39	29	170	77
実施例 1-12	0.41	2.13	0.509	21	1.5	3	37	27	173	77
実施例 1-13	0.38	2.10	0.479	20	1.5	3	32	25	174	77
実施例 1-14	0.45	2.41	1.031	23	1.5	3	45	35	157	78
実施例 1-15	0.50	2.22	1.380	25	1.5	3	25	29	151	60
実施例 1-16	0.50	2.22	0.518	21	1.5	3	55	45	176	76
実施例 1-17	0.50	2.22	0.367	21	1.5	3	45	40	179	75
比較例 1-1	0	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75
比較例 1-2	0	2.22	0.790	0	1.5	3	35	15	160	69
比較例 1-3	0	2.29	1.080	0	1.5	3	30	10	152	50
比較例 1-4	0	2.41	1.230	0	1.5	3	25	8	148	37
比較例 1-5	0	2.44	1.380	0	1.5	3	13	3	145	25
比較例 1-6	0	2.50	1.520	0	1.5	3	5	1	140	20
比較例 1-7	0	2.41	1.081	23	1.5	3	35	20	280	21
比較例 1-8	0	2.41	1.081	23	1.5	3	30	15	220	15
比較例 1-9	0.50	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75

【0060】

実施例 1-1～1-17 に対する比較例 1-1～1-7 として、塗布層 24A, 24B における高粘度溶媒に対する電解質塩の含有量および高粘度溶媒と電解質塩との合計の含有量を表 1 に示したように変化させると共に、注入溶液を注入しなかったことを除き、他は実施例 1-1～1-17 と同様にして二次電池を作製した。なお、比較例 1-7 では、ジメチルカーボネートに代えてエチルメチルカーボネートを用いて前駆溶液を作製し、この前駆溶液を正極 21 および負極 22 のそれぞれに塗布したのち、50℃の恒温槽において溶剤を揮発させてエチレンカーボネート：プロピレンカーボネート：エチルメチルカーボネートが 38.5：38.5：23 の質量比となるようにして塗布層を形成した。

#### 【0061】

また、実施例 1-1～1-17 に対する比較例 1-8 として、高分子化合物 A と高分子化合物 B とを混合したものと、高分子化合物 A, B の溶剤としての N-メチルピロリドンとを 1：10 の質量比で混合して前駆溶液を作製し、この前駆溶液を正極 21 および負極 22 のそれぞれに塗布したのち、130℃の恒温槽において N-メチルピロリドンを揮発させて塗布層を形成すると共に、注入溶液として、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを 35：35：30 の質量比で混合した溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を溶媒に対して  $1.16 \text{ mol/kg}$  となるように溶解させたものを用いたことを除き、他は実施例 1-1～1-17 と同様にして二次電池を作製した。なお、比較例 1-8 では、電解質 24 におけるエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの質量比は 38.5：38.5：23 であった。

#### 【0062】

更に、実施例 1-1～1-17 に対する比較例 1-9 として、注入溶液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとを 60：40 の質量比で混合した溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を溶媒に対して  $0.60 \text{ mol/kg}$  となるように溶解させたものを用いたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

#### 【0063】

作製した実施例 1-1～1-17 および比較例 1-1～1-9 の二次電池について次のようにして負荷特性を評価した。まず、23℃の環境中において上限電

圧 4.2 V、電流 1 C の条件で充電時間の総計が 3 時間に達するまで定電流定電圧充電を行ったのち、電流 0.2 C、終止電圧 3 V の条件で定電流放電を行った。次いで、23℃の環境中において上限電圧 4.2 V、電流 1 C の条件で充電時間の総計が 3 時間に達するまで定電流定電圧充電を行ったのち、電流 3 C、終止電圧 3 V の条件で定電流放電を行った。負荷特性は、 $(\text{電流 } 3 \text{ C での放電容量 (mAh)}) / (0.2 \text{ C 電流での放電容量 (h)}) \times 100$  として求めた。なお、放電容量は、 $\text{電流値} \times (\text{終止電圧 } 3.0 \text{ V までの放電時間})$  として求めた。また、1 C とは、電池の定格容量を 1 時間で放電させる電流値のことであり、0.2 C とは電池の定格容量を 5 時間で放電させる電流値、3 C とは電池の定格容量を 20 分で放電させる電流値である。

#### 【0064】

また、実施例 1-1～1-17 および比較例 1-1～1-9 の二次電池について次のようにして低温特性を評価した。まず、23℃の環境中において、上限電圧 4.2 V、電流 1 C の条件で充電時間の総計が 3 時間に達するまで定電流定電圧充電を行ったのち 23℃の環境中において、電流 0.5 C、終止電圧 3 V の条件で定電流放電を行った。次いで、23℃の環境中において、上限電圧 4.2 V、電流 1 C 条件で充電時間の総計が 3 時間に達するまで定電流定電圧充電を行ったのち、-20℃の環境中において、電流 3 C、終止電圧 3 V の条件で定電流放電を行った。低温特性は、 $(-20℃\text{での放電容量}) / (23℃\text{での放電容量}) \times 100$  として求めた。

#### 【0065】

更に、実施例 1-1～1-17 および比較例 1-1～1-9 の二次電池について、次のようにして高温保存特性を評価した。まず、23℃の環境中において、上限電圧 4.25 V、電流 0.2 C の条件で充電時間の総計が 10 時間に達するまで定電流定電圧充電を行ったのち、保存前の厚みを測定した。次いで、80℃の恒温槽中において 4 日間保存したのち、80℃恒温槽から取り出して 3 分以内に 23℃の環境中において保存後の厚みを測定した。高温保存特性は、 $(\text{保存後の電池の厚み}) / (\text{保存前の電池の厚み}) \times 100$  として求めた。

#### 【0066】

加えて、実施例 1-1～1-17 および比較例 1-1～1-9 の二次電池について、次のようにしてサイクル特性を評価した。まず、23℃の環境中において、上限電圧 4.2 V、電流 1 C の条件で充電時間の総計が 3 時間に達するまで定電流定電圧充電を行ったのち、23℃の環境中において、電流 0.2 C、終止電圧 3 V の条件で定電流放電を行った。サイクル特性は、この充放電を 200 サイクル行い、 $(200 \text{ サイクル目の放電容量}) / (1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$  として求めた。

#### 【0067】

得られた負荷特性、低温特性、高温保存特性およびサイクル特性を表 2 に示す。また、図 6 に電解質 24 における電解質塩の含有量と負荷特性との関係を示し、図 7 に電解質 24 における電解質塩の含有量と低温特性との関係を示す。

#### 【0068】

表 2、図 6 および図 7 から分かるように、電解質 24 における電解質塩の含有量が同じであっても、注入溶液を注入しなかった比較例 1-1～1-6 に比べて、塗布層 24 A、24 B を形成したのちに、注入溶液 41 を注入した実施例 1-1～1-17 の方が負荷特性または低温特性が優れていた。この原因は明らかでないが次のように考えられる。正極 21 における反応を正極 21 の厚み方向で考えると、正極集電体 21 A の付近の電位が一番高く、正極集電体 21 A から遠くなるほど電位が低くなり、厚みが厚いほど過電圧（分極）が大きくなることで電池特性が低下する。しかし、正極 21 および負極 22 に塗布層 24 A、24 B を形成したのち、注入溶液 41 を注入したものでは、エチルメチルカーボネートは高分子化合物との相溶性が低いために塗布層 24 A、24 B には多くは入らないが、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートよりも粘度が低いために、セパレータ 23 のような微細孔フィルムには入りやすい。よって、正極 21 の表面に近いセパレータ 23 中に粘度が低いエチルメチルカーボネートが選択的に入ることでリチウムイオンの拡散速度が速くなり、過電圧（分極）が低減され電池特性が向上したのではないかと考えられる。

#### 【0069】

すなわち、高分子化合物と高粘度溶媒と電解質塩とを含む塗布層 24 A、24



4 Bを正極 2 1 および負極 2 2 に形成したのち、低粘度溶媒を含む注入溶液 4 1 を注入するようにすれば、負荷特性および低温特性を向上させることができることが分かった。

#### 【0070】

また、実施例 1-1 ~ 1-17 から分かるように、低粘度溶媒に対する電解質塩の濃度が、塗布層 2 4 A, 2 4 B における電解質塩の含有量以上の注入溶液 4 1 を用いた実施例 1-1 ~ 1-9, 1-16, 1-17 では、低粘度溶媒に対する電解質塩の濃度が、塗布層 2 4 A, 2 4 B における電解質塩の含有量よりも低い注入溶液 4 1 を用いた実施例 1-10 ~ 1-12, 1-14, 1-15 に比べて、負荷特性および低温特性共に飛躍的に向上することができた。これは、正極活物質または負極活物質の近傍にリチウムイオンが少ないと電池反応が起こりにくく、逆にリチウムイオンが多いと、リチウムイオンの拡散速度が遅くなってしまいが、正極 2 1 および負極 2 2 の表面に近いセパレータ 2 3 中に粘度が低いエチルメチルカーボネートが多くあることでリチウムイオンの濃度が高くなっても拡散速度が速くなり、電池反応を促進させることができたためと推察される。

#### 【0071】

また、実施例 1-1 ~ 1-17 から分かるように、注入溶液 4 1 における電解質塩の含有量には最適値が存在し、低粘度溶媒に対して  $0.1 \text{ mol/kg}$  以上  $3.5 \text{ mol/kg}$  以下が好ましく、 $0.2 \text{ mol/kg}$  以上  $3.0 \text{ mol/kg}$  以下であればより好ましいことが分かった。また、電解質 2 4 における電解質塩の含有量にも最適値が存在し、 $0.36 \text{ mol/kg}$  以上  $1.52 \text{ mol/kg}$  以下であることが好ましく、 $0.5 \text{ mol/kg}$  以上  $1.4 \text{ mol/kg}$  以下であればより好ましいことが分かった。

#### 【0072】

なお、比較例 1-7 では高温保存特性が悪かったが、これは、注入溶液を注入する前には、塗布層に溶媒がないために注入溶液を注入したときに高分子化合物との相溶性が低いエチレンカーボネートでも塗布層に入りやすく、正極および負極中にも入り、この正極中のエチルメチルカーボネートが、電池を充電して高温に保存した際に、酸化分解して、炭酸ガスを発生させたためと考えられる。

## 【0073】

(実施例 2-1, 2-2)

低粘度溶媒として、表 3 に示したように、エチルメチルカーボネートに代えてジメチルカーボネート (DMC) またはジエチルカーボネート (DEC) 用いたことを除き、他は実施例 1-6 と同様にして二次電池を作製した。なお、電解質 24 における、注入溶液 41 の含有量、溶媒と電解質塩との合計の含有量、溶媒に対する電解質塩の含有量、溶媒中の低粘度溶媒の比率は表 4 に示した通りであった。実施例 2-1, 2-2 の二次電池についても実施例 1-6 と同様にして、負荷特性、低温特性、高温特性およびサイクル特性を調べた。その結果を実施例 1-6 および比較例 1-1 ~ 1-9 の結果と共に表 4 に示す。

## 【0074】

【表 3】

	塗布層		注入溶液				塗布層 における 電解質塩
	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	高粘度溶媒 + 電解質塩 (g)	低粘度 溶媒	電解質塩	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	注入量 (g)	注入溶液 における 電解質塩 (%)
実施例 1-6	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	2.00	0.80	0.3
実施例 2-1	0.60	1.72	DMC	LiPF <sub>6</sub>	2.00	0.80	0.3
実施例 2-2	0.60	1.72	DEC	LiPF <sub>6</sub>	2.00	0.80	0.3
比較例 1-1	0.60	2.22	—	—	—	0	—
比較例 1-2	0.79	2.29	—	—	—	0	—
比較例 1-3	1.08	2.41	—	—	—	0	—
比較例 1-4	1.23	2.44	—	—	—	0	—
比較例 1-5	1.38	2.47	—	—	—	0	—
比較例 1-6	1.52	2.50	—	—	—	0	—
比較例 1-7	1.16	0	—	—	—	0	—
比較例 1-8	0	0	EC + PC + EMC	LiPF <sub>6</sub>	1.16	0.80	0
比較例 1-9	0.60	1.72	EC + PC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.50	1.0

## 【0075】

【表 4】

	電解質				負極合剤層		負荷特性 (%)	低温特性 (%)	高温保存特性 (%)	サイクル特性 (%)
	注入溶液の含有量 (g)	溶媒 + 電解質塩 (g)	電解質塩の含有量 (mol/kg)	溶媒中の低粘度溶媒の比率 (%)	体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均孔径 (μm)				
実施例 1-6	0.69	2.41	1.081	23	1.5	3	80	68	155	92
実施例 2-1	0.50	2.22	1.174	14	1.5	3	85	68	185	94
実施例 2-2	0.74	2.46	1.060	25	1.5	3	70	50	130	90
比較例 1-1	0	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75
比較例 1-2	0	2.22	0.790	0	1.5	3	35	15	160	69
比較例 1-3	0	2.29	1.080	0	1.5	3	30	10	152	50
比較例 1-4	0	2.41	1.230	0	1.5	3	25	8	148	37
比較例 1-5	0	2.44	1.380	0	1.5	3	13	3	145	25
比較例 1-6	0	2.50	1.520	0	1.5	3	5	1	140	20
比較例 1-7	0	2.41	1.081	23	1.5	3	35	20	280	21
比較例 1-8	0	2.41	1.081	23	1.5	3	30	15	220	15
比較例 1-9	0.50	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75

## 【0076】

表 4 から分かるように、実施例 2-1, 2-2 によれば、実施例 1-6 と同様に、比較例 1-1 ~ 1-6 に比べて、負荷特性および低温特性を向上させることができた。すなわち、他の低粘度溶媒を用いても、負荷特性および低温保存特性を向上させることができることが分かった。

## 【0077】

(実施例 3-1 ~ 3-3)

LiPF<sub>6</sub> に代えて表 5 に示したように LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) または LiBF<sub>4</sub> を含む注入溶液 41 を用いたことを除き、他は実施例 1-3 と同様にして二次電池を作製した。なお、電解質 24 における、注入溶液 41 の含有量、溶媒と電解質塩との合計の含有量、溶媒に対する電解質塩の含有量、溶媒中の低粘度溶媒の比率は表 6 に示した通りであった。実施例 3-1 ~ 3-3 の二次電池についても実施例 1-6 と同様にして、負荷特性、低温

特性、高温特性およびサイクル特性を調べた。その結果を実施例 1-3 および比較例 1-1 ~ 1-9 の結果と共に表 6 に示す。

【0078】

【表 5】

	塗布層		注入溶液				塗布層 における 電解質塩 注入溶液 における 電解質塩 (%)
	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	高粘度 溶媒 + 電解質塩 (g)	低粘度 溶媒	電解質塩	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	注入量 (g)	
実施例 1-3	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.80	0.80	0.8
実施例 3-1	0.60	1.72	EMC	LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.80	0.80	0.8
実施例 3-2	0.60	1.72	EMC	LiN(SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.80	0.80	0.8
実施例 3-3	0.60	1.72	EMC	LiBF <sub>4</sub>	0.80	0.80	0.8
比較例 1-1	0.60	2.22	—	—	—	0	—
比較例 1-2	0.79	2.29	—	—	—	0	—
比較例 1-3	1.08	2.41	—	—	—	0	—
比較例 1-4	1.23	2.44	—	—	—	0	—
比較例 1-5	1.38	2.47	—	—	—	0	—
比較例 1-6	1.52	2.50	—	—	—	0	—
比較例 1-7	1.16	0	—	—	—	0	—
比較例 1-8	0	0	EC + PC + EMC	LiPF <sub>6</sub>	1.16	0.80	0
比較例 1-9	0.60	1.72	EC + PC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.50	1.0

【0079】

【表 6】

	電解質				負極合剤層		負荷特性 (%)	低温特性 (%)	高温保存特性 (%)	サイクル特性 (%)
	注入溶液の含有量 (g)	溶媒 + 電解質塩 (g)	電解質塩の含有量 (mol/kg)	溶媒中の低粘度溶媒の比率 (%)	体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均空孔径 (μm)				
実施例 1-3	0.53	2.25	0.719	22	1.5	3	65	52	165	88
実施例 3-1	0.54	2.26	0.728	19	1.5	3	80	72	160	84
実施例 3-2	0.58	2.30	0.716	19	1.5	3	81	74	155	87
実施例 3-3	0.52	2.24	0.735	23	1.5	3	77	64	130	82
比較例 1-1	0	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75
比較例 1-2	0	2.22	0.790	0	1.5	3	35	15	160	69
比較例 1-3	0	2.29	1.080	0	1.5	3	30	10	152	50
比較例 1-4	0	2.41	1.230	0	1.5	3	25	8	148	37
比較例 1-5	0	2.44	1.380	0	1.5	3	13	3	145	25
比較例 1-6	0	2.50	1.520	0	1.5	3	5	1	140	20
比較例 1-7	0	2.41	1.081	23	1.5	3	35	20	280	21
比較例 1-8	0	2.41	1.081	23	1.5	3	30	15	220	15
比較例 1-9	0.50	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75

## 【0080】

表 6 から分かるように、実施例 3-1 ~ 3-3 によれば、実施例 1-1 と同様に、比較例 1-1 ~ 1-9 に比べて、負荷特性および低温保存特性共に向上させることができた。すなわち、他のリチウム塩を含む注入溶液 41 を用いても、負荷特性および低温特性を向上させることができることが分かった。

## 【0081】

(実施例 4-1 ~ 4-8)

負極合剤層 22B の体積密度および平均空孔径を表 7 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。なお、電解質 24 における、注入溶液 41 の含有量、溶媒と電解質塩との合計の含有量、溶媒に対する電解質塩の含有量、溶媒中の低粘度溶媒の比率は表 8 に示した通りであった。実施例 4-1 ~ 4-8 の二次電池についても実施例 1-6 と同様にして

、負荷特性、低温特性、高温特性およびサイクル特性を調べた。その結果を実施例 1-1 および比較例 1-1 ~ 1-9 の結果と共に表 8 に示す。

【0082】

【表 7】

	塗布層		注入溶液				塗布層 における 電解質塩
	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	高粘度溶媒 + 電解質塩 (g)	低粘度 溶媒	電解質塩	電解質塩 の含有量 (mol/kg)	注入量 (g)	注入溶液 における 電解質塩 (%)
実施例 1-1	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-1	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-2	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-3	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-4	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-5	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-6	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-7	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
実施例 4-8	0.60	1.72	EMC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.80	1.0
比較例 1-1	0.60	2.22	—	—	—	0	—
比較例 1-2	0.79	2.29	—	—	—	0	—
比較例 1-3	1.08	2.41	—	—	—	0	—
比較例 1-4	1.23	2.44	—	—	—	0	—
比較例 1-5	1.38	2.47	—	—	—	0	—
比較例 1-6	1.52	2.50	—	—	—	0	—
比較例 1-7	1.16	0	—	—	—	0	—
比較例 1-8	0	0	EC + PC + EMC	LiPF <sub>6</sub>	1.16	0.80	0
比較例 1-9	0.60	1.72	EC + PC	LiPF <sub>6</sub>	0.60	0.50	1.0

【0083】

【表 8】

	電解質				負極合剤層		負荷特性 (%)	低温特性 (%)	高温保存特性 (%)	サイクル特性 (%)
	注入溶液の含有量 (g)	溶媒 + 電解質塩 (g)	電解質塩の含有量 (mol/kg)	溶媒中の低粘度溶媒の比率 (%)	体積密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均空孔径 (μm)				
実施例 1-1	0.50	2.22	0.669	22	1.5	3	59	49	167	85
実施例 4-1	0.50	2.22	0.669	22	1.7	2	58	49	165	85
実施例 4-2	0.48	2.20	0.675	21	2.0	0.5	57	48	167	84
実施例 4-3	0.45	2.17	0.685	20	2.2	0.2	55	47	165	82
実施例 4-4	0.51	2.23	0.666	22	1.4	3	60	52	167	86
実施例 4-5	0.52	2.24	0.663	23	1.2	4	61	50	165	84
実施例 4-6	0.53	2.25	0.660	23	1.0	5	57	46	164	82
実施例 4-7	0.30	2.02	0.736	13	2.4	0.1	30	24	162	65
実施例 4-8	0.55	2.27	0.654	24	0.8	7	40	25	161	72
比較例 1-1	0	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75
比較例 1-2	0	2.22	0.790	0	1.5	3	35	15	160	69
比較例 1-3	0	2.29	1.080	0	1.5	3	30	10	152	50
比較例 1-4	0	2.41	1.230	0	1.5	3	25	8	148	37
比較例 1-5	0	2.44	1.380	0	1.5	3	13	3	145	25
比較例 1-6	0	2.50	1.520	0	1.5	3	5	1	140	20
比較例 1-7	0	2.41	1.081	23	1.5	3	35	20	280	21
比較例 1-8	0	2.41	1.081	23	1.5	3	30	15	220	15
比較例 1-9	0.50	2.22	0.600	0	1.5	3	30	17	166	75

## 【0084】

表 8 から分かるように、実施例 4-1 ~ 4-8 によれば、実施例 1-1 と同様に比較例 1-1 ~ 1-9 に比べて、負荷特性および低温特性の両方について向上させることができたが、実施例 4-7, 4-8 では、比較例 1-1, 1-2 に比べてサイクル特性が劣っていた。実施例 4-7, 4-8 でサイクル特性が低かったのは、負極合剤層 22B の体積密度が高く、平均空孔径が小さい場合は、負極 22 に対する電解液の浸透性が低く、そのため負極 22 の内部のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの比率にばら

つきが生じたため、一方、負極合剤層 22B の体積密度が低く、平均空孔径が大きい場合は、負極活物質粒子間の接触性が低いので、電池反応が上手く進まなかったためと考えられる。

#### 【0085】

すなわち、負極合剤層 22B の体積密度および平均空孔径には最適値が存在し、体積密度に関しては、 $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $1.2 \text{ g/cm}^3$  以上  $2.0 \text{ g/cm}^3$  以下であり、平均空孔径に関しては、 $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $4 \mu\text{m}$  以下であることが分かった。

#### 【0086】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒と電解質塩とを高分子化合物に保持させたゲル状の電解質を用いるようにしたが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と溶媒と電解質塩とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

#### 【0087】

なお、固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。このとき、高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムなどを用いることができる。

#### 【0088】

また、上記実施の形態および実施例においては、巻回ラミネート型の二次電池について説明したが、本発明は、積層ラミネート型の二次電池についても同様に



適用することができる。加えて、いわゆる円筒型、角型、コイン型、ボタン型などの二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

#### 【0089】

更に、上記実施の形態および実施例では、電極反応にリチウムを用いる場合を説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その場合、正極活物質、負極活物質および電解質塩については、その軽金属に応じた物質が用いられる。他は上記実施の形態と同様に構成することができる。

#### 【0090】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、電解質が、高分子化合物と高粘度溶媒と電解質塩とを含む塗布層を正極および負極に形成したのち、塗布層に低粘度溶媒を含む注入溶液を注入することにより形成されたものであるもので、または、電解質における低粘度溶媒の濃度が、正極と負極との対向方向において変化しており、正極側および負極側に比べて正極と負極との間の方が高くなるようにしたので、電池内の化学的安定性を向上し、電解質塩の解離により生じたイオンの拡散速度を向上させることができ、正極の過電圧を低減させることができる。よって、負荷特性および低温特性を向上させることができる。

#### 【0091】

特に、電解質における電解質塩の含有量を、溶媒に対して  $0.36 \text{ mol/kg}$  以上  $1.52 \text{ mol/kg}$  以下の範囲内とする、または、注入溶液として、電解質塩を低粘度溶媒に対して  $0.1 \text{ mol/kg}$  以上  $3.5 \text{ mol/kg}$  以下の範囲内で含有するものを用いる、または、注入溶液として、塗布層における高粘度溶媒に対する電解質塩の含有量以上の濃度で、低粘度溶媒に対して電解質塩を含むものを用いるようにすれば、より高い効果を得ることができる。

## 【0092】

また、負極合剤層の体積密度を  $1.0 \text{ g/cm}^3$  以上  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以下とするように、または、平均空孔径を  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下とするようにすれば、電極反応が円滑に進行し、優れたサイクル特性を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の一実施の形態に係る二次電池の製造方法を用いて製造する二次電池の構成を表す斜視図である。

## 【図2】

図1に示した電池素子の I-I 線に沿った構成を表す断面図である。

## 【図3】

図1および図2に示した二次電池の製造工程を表す斜視図である。

## 【図4】

図3に続く製造工程を表す斜視図である。

## 【図5】

図4に続く製造工程を表す斜視図である。

## 【図6】

本発明の実施例に係る負荷特性を表す特性図である。

## 【図7】

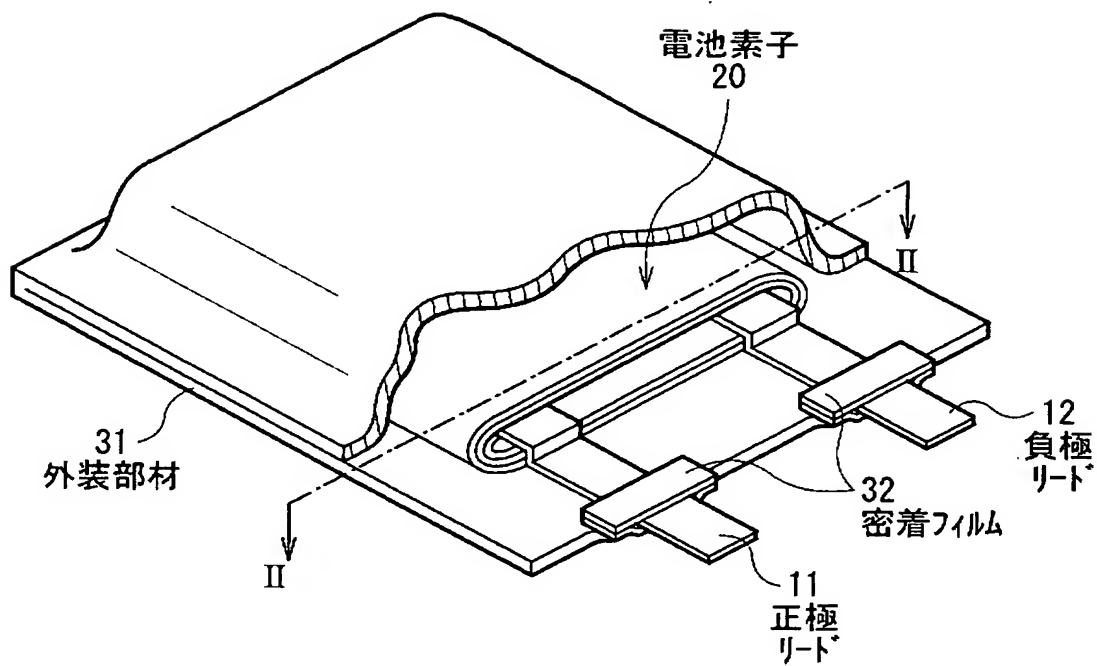
本発明の実施例に係る低温特性を表す特性図である。

## 【符号の説明】

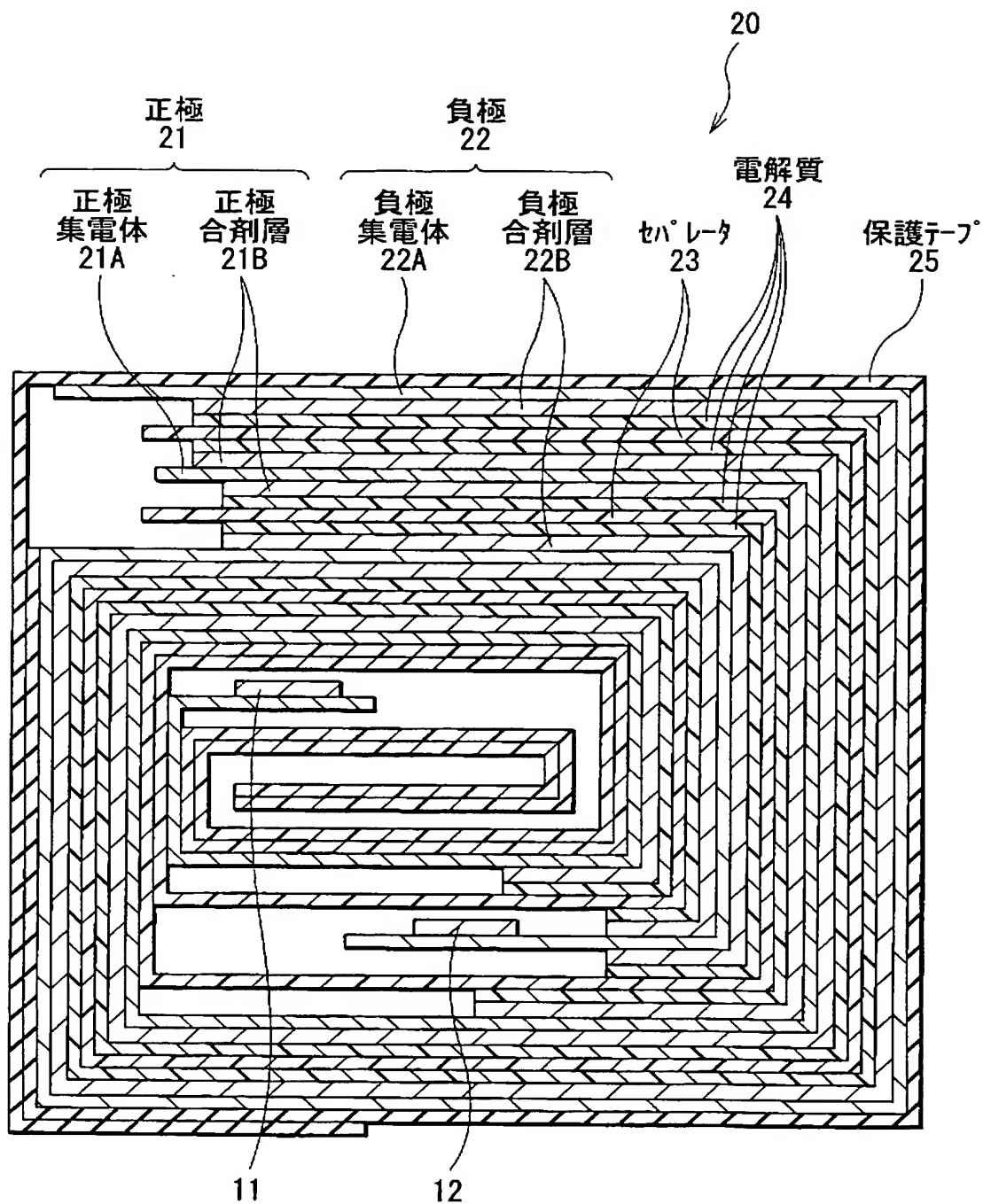
11…正極リード、12…負極リード、20…電池素子、21…正極、21A…正極集電体、21B…正極合剤層、22…負極、22A…負極集電体、22B…負極合剤層、23…セパレータ、24…電解質、24A、24B…塗布層、25…保護テープ、31…外装部材、32…密着フィルム、41…注入溶液

【書類名】 図面

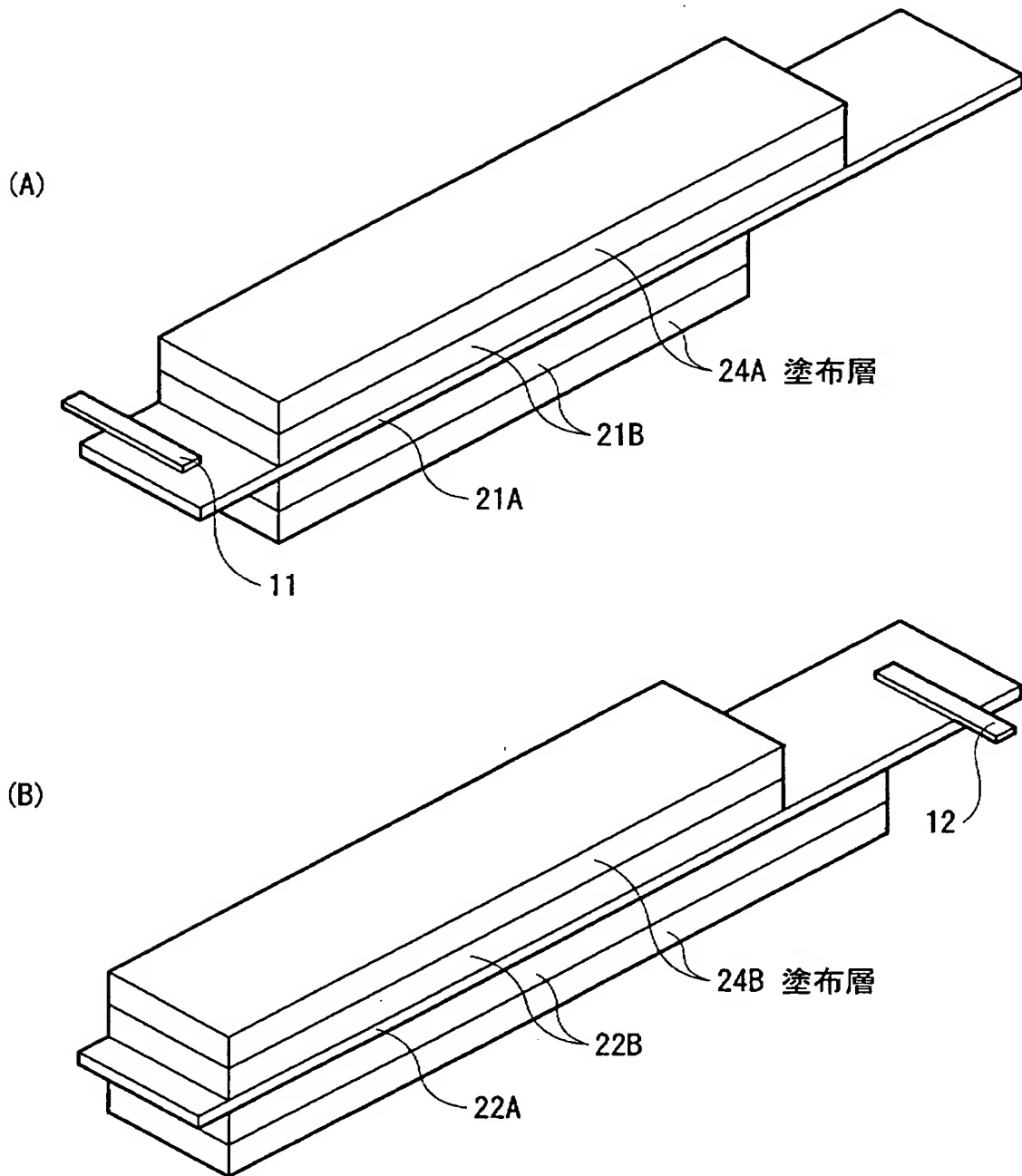
【図 1】



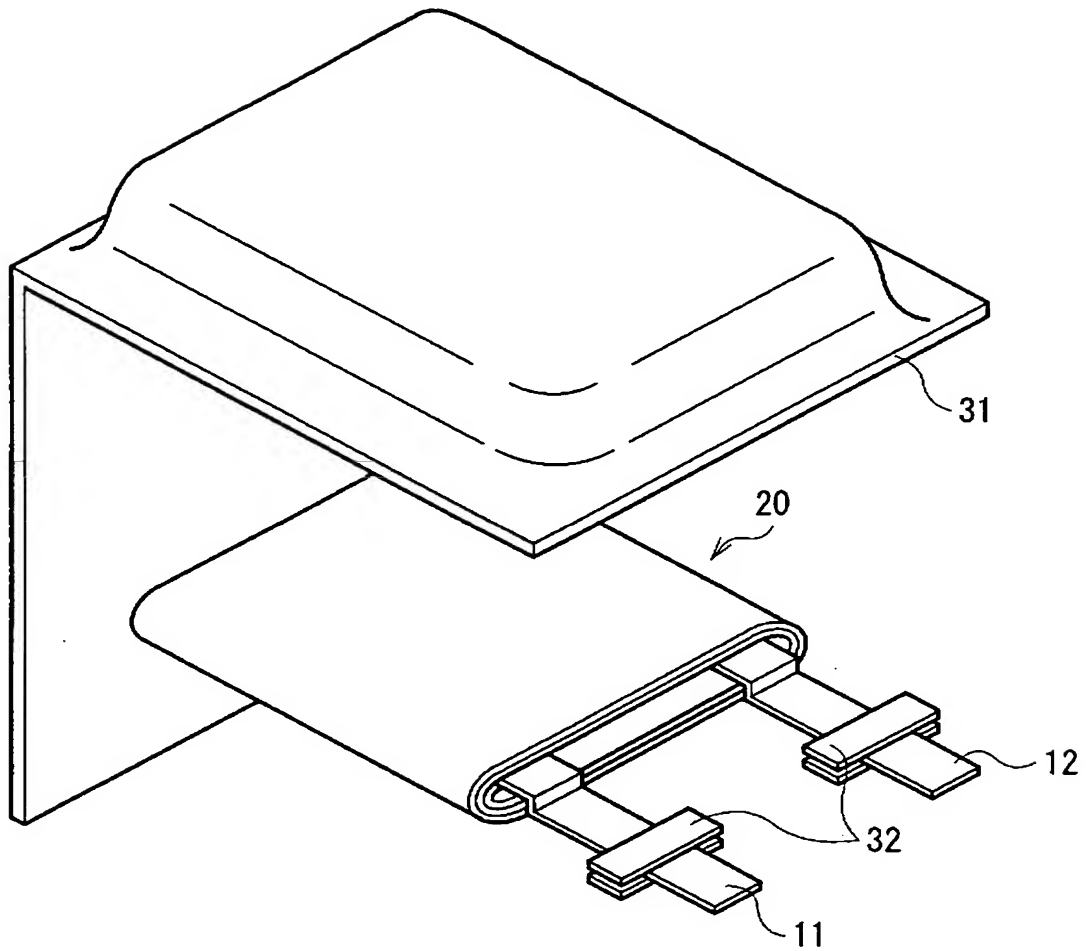
【図 2】



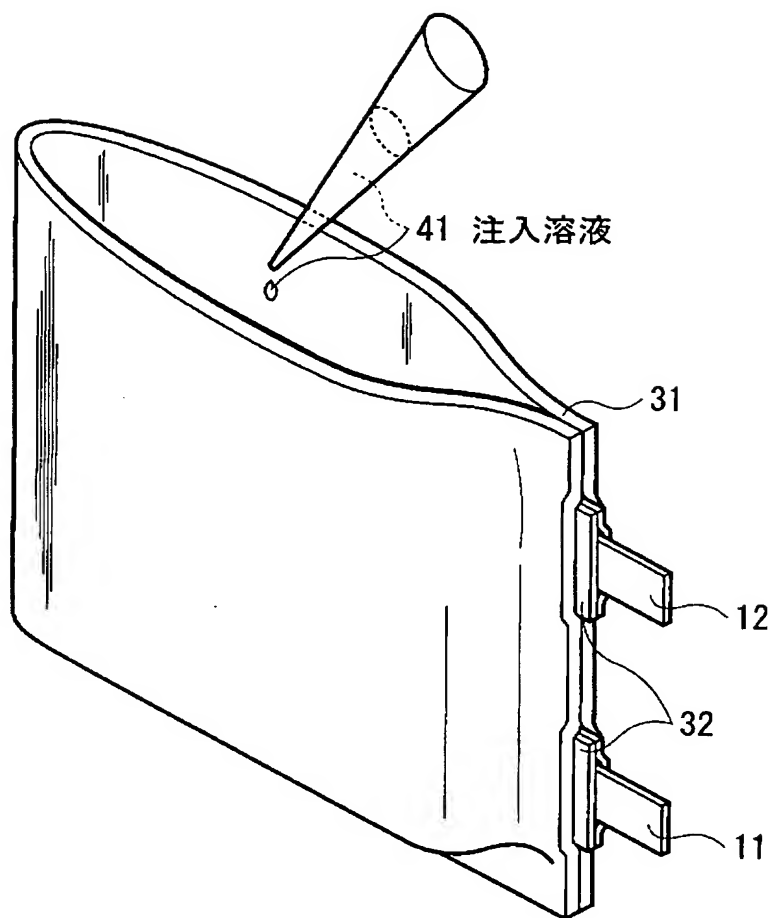
【図 3】



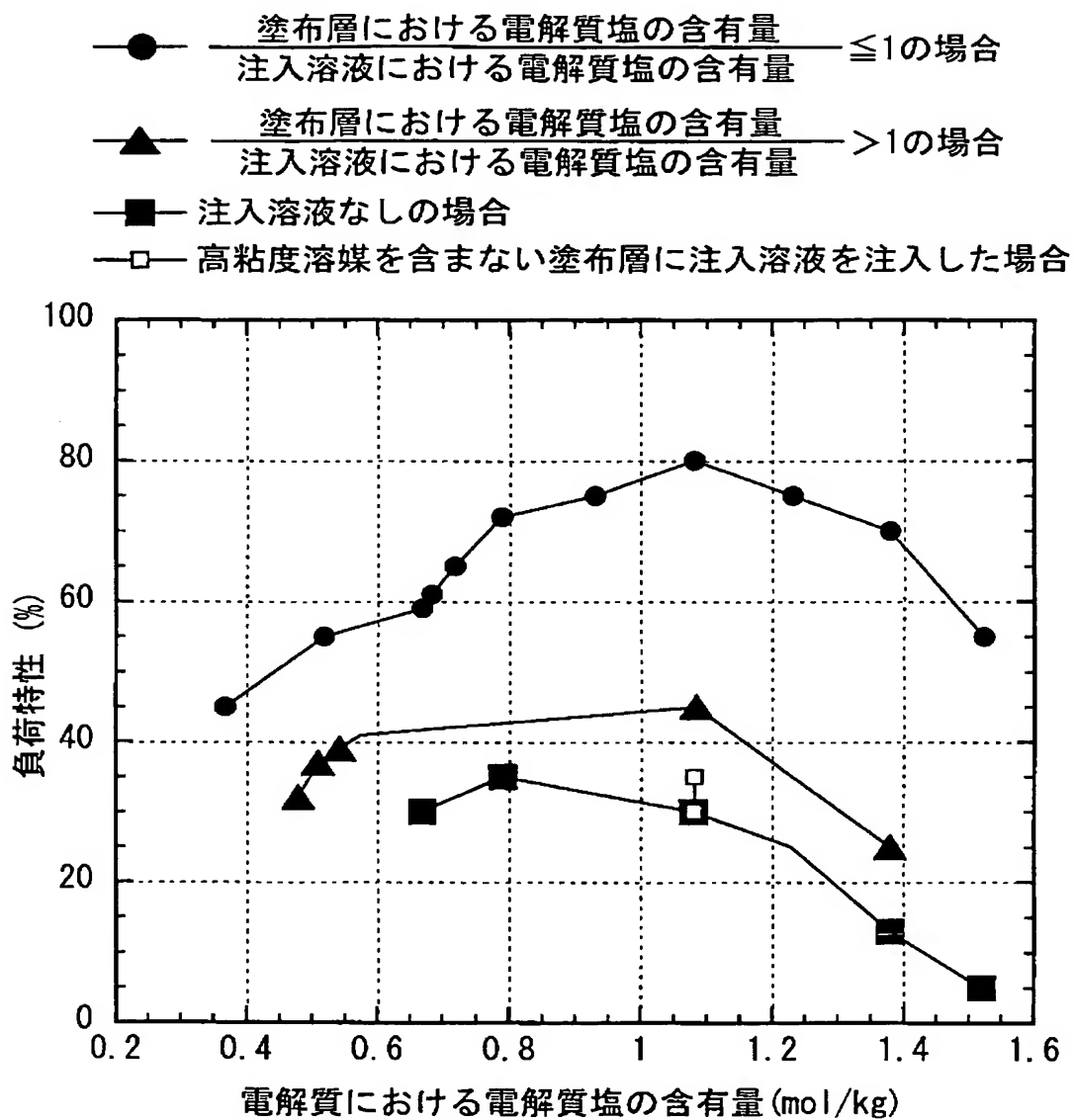
【図 4】



【図 5】

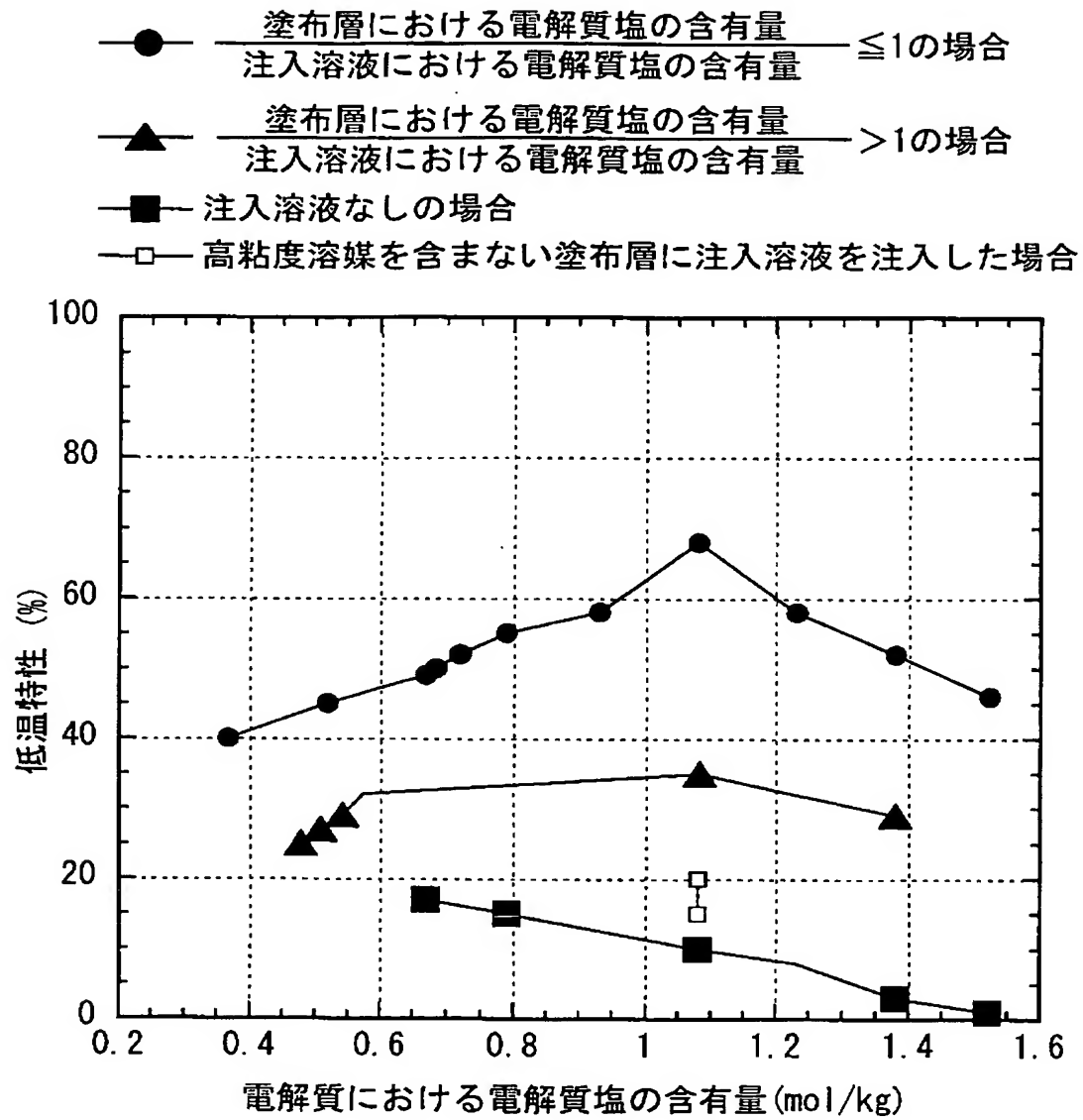


【図 6】





【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた高負荷特性および低温特性の両方を兼ね備えた電池を提供する

。

【解決手段】 正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 および電解質 24 を介して積層し巻回した電池素子 20 を有する。電解質 24 は、高分子化合物と沸点が 150℃よりも高い高粘度溶媒と電解質塩とを含む塗布層を正極 21 および負極 22 に形成したのち、塗布層に沸点が 150℃以下の低粘度溶媒を含む注入溶液を注入することにより形成されたものであり、電解質 24 における低粘度溶媒の濃度が、正極 21 と負極 22 との対向方向において変化しており、正極 21 側および負極 22 側に比べて正極 21 と負極 22 との間の方が高くなっている。これにより、リチウムイオンの拡散速度が速まり、過電圧が低減される。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 5 6 2 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社